Université de Nancy = Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

(mention sciences)

PAR

M. WEN SHIH

1° THÈSE : Sur le Spectre moléculaire du Soufre

2° THÈSE : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1932 devant la Commission d'examen

Président . . . . M. CROZE.

Examinateurs. MM. DE MALLEMANN. CHEVALLIER.

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1932

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547408_0031

Université de Nancy = Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

(mention sciences)

PAR

M. WEN SHIH

1° THÈSE : Sur le Spectre moléculaire du Soufre

2° THÈSE : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1932 devant la Commission d'examen

Président . . . . M. CROZE.

Examinateurs. MM. DE MALLEMANN. CHEVALLIER.

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1932

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, MULLER, GUYOT, GUNTZ.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE DELATOUR

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT ..... Chimie agricole.
CUÉNOT ..... Zoologie.
MAUDUIT ..... Electrotechnique.
GAIN ..... Botanique.
HUSSON ..... Mécanique rationnelle.
TRAVERS ..... Chimie industrielle.
VAVON ..... Chimie organique.
BOURION ..... Chimie physique et Electro chimie.
LEAU ..... Calcul différentiel et intégral.
DARMOIS ..... Analyse supérieure.
FALLOT ..... Géologie.
CORNUBERT ..... Chimie.
LONGCHAMBON ... Minéralogie.
COURTOT ..... Chimie appliquée à la teinture
CROZE ..... Physique.
DE MALLEMANN .. Physique.
BOUIN ..... Zoologie appliquée.
MENTRÉ ..... Mécanique appliquée
JOLY ..... Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER ..... Physique.

Maître de Conférences:

MM. RAYBAUD ..... Botanique.
POIROT ..... Physique (Stagiaire).
DELSARTE ..... Mathématiques appliquées.

Chargé de cours:

M. LAFFITTE ..... Chimie générale.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL ..... Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MAITRE,

M. F. CROZE

Professeur à la Faculté des Sciences

de l'Université de Nancy.

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

1. — *Le spectre de bandes de la vapeur de soufre.*

Suivant les conditions dans lesquelles elle se trouve placée, la vapeur de soufre émet des spectres de structures tout à fait différentes. Quand elle est à l'état atomique, elle émet des *spectres de lignes*. Ces spectres, dont le plus aisément excitable est dû aux atomes de soufre à l'état neutre, les autres à des atomes plus ou moins fortement ionisés, sont aujourd'hui assez bien connus. Il n'en est pas encore de même du *spectre de bandes* qu'elle émet quand elle se trouve à l'état moléculaire.

On peut obtenir ce dernier spectre en faisant brûler un composé du soufre dans l'oxygène. C'est ainsi que tout récemment A. Fowler et Vaidya (*a*) ont réussi à le produire dans de bonnes conditions en soufflant de l'oxygène dans une flamme de sulfure de carbone.

Dans ces conditions toutefois, il y toujours lieu de craindre que les bandes émises par la vapeur de soufre ne soient mélangées à d'autres bandes émises par des molécules de corps composés. C'est pourquoi la plupart des expérimentateurs qui ont étudié les spectres de bandes de soufre ont préféré réaliser des conditions où la vapeur de soufre ne se trouve ni mélangée ni combinée avec aucun gaz ni aucune autre vapeur.

La méthode la plus souvent employée depuis l'origine des

(a) Proc. Roy. Soc. A. Vol. 132 P 310, 1931.

recherches spectroscopiques est celle qui consiste à faire passer la décharge, non condensée, d'un transformateur ou d'une bobine d'induction dans un tube de Geissler contenant de la vapeur de soufre à faible pression. On obtient alors un spectre qui est formé d'une succession de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. Ces bandes s'étendent depuis la région rouge-orangé du spectre visible jusque dans l'ultraviolet. Le plus souvent le spectre obtenu paraît terminé presque brusquement au voisinage de λ 2829. L'aspect qu'il présente varie d'ailleurs notablement d'une région à l'autre du domaine qu'il occupe, si bien qu'on peut le diviser en trois parties distinctes. Depuis le rouge jusque vers λ 4700, les bandes qui le constituent se suivent à des intervalles à peu près égaux, chacune d'elle ayant une arête intense sur son côté le plus réfrangible et presque toujours une deuxième arête beaucoup plus faible située un peu plus loin vers les courtes longueurs d'onde. Mais quand on avance plus loin vers ces courtes longueurs d'onde les bandes paraissent distribuées de façon de moins en moins régulière. Depuis λ 4700 jusqu'à λ 3000, elles sont agglomérées en groupes de structure plus ou moins complexe. Puis la régularité réapparaît, et depuis λ 3000 jusque vers λ 2830, on a de nouveau des bandes séparées les unes des autres par des intervalles réguliers.

Ces différences d'aspect sont si nettes qu'on s'est demandé longtemps si le spectre de bandes obtenu dans les tubes de Geissler est dû tout entier à la même sorte de molécules. Des recherches d'ordre physico-chimique avaient montré en effet que la vapeur de soufre contient en général des molécules S_2, S_6, S_8 à 2, 6 et même 8 atomes, en proportions variables suivant les conditions, la proportion des molécules S_2 étant naturellement d'autant plus grande que la pression est plus

basse et la température plus élevée. Il y avait lieu dès lors de chercher à résoudre la question en étudiant le spectre d'absorption de la vapeur de soufre. C'est ce que firent Henri et Tèves (1) pour la partie ultraviolette du spectre, Rosen (2) pour la partie située dans la région visible. Dès 1914, Graham (3) avait indiqué que le spectre d'absorption de la vapeur de soufre paraît formé de deux groupes de bandes s'étendant respectivement de λ 4775 à λ 3985 et de λ 3415 à λ 2860. Mais il avait trouvé aussi que le premier de ces groupes est particulièrement intense dans des conditions où la vapeur doit contenir surtout des molécules S_8. Il en avait conclu que ce premier groupe doit être attribué à la molécule S_8, le second seul devant être dû à la molécule S_2. Henri et Tèves (4) montrèrent qu'en effet le second des groupes de Graham représente bien une absorption exercée par la molécule S_2. Mais Rosen (5) alla plus loin. Après avoir établi que le premier groupe de Graham s'étend dans l'ultraviolet jusque vers λ 2400, il montra de plus que, si l'on fait croître la pression, ce groupe s'enrichit progressivement de nouvelles bandes de longueurs d'onde de plus en plus grandes, si bien qu'il arrive graduellement à contenir non seulement les bandes du groupe de Graham, mais encore des bandes de longueurs d'ondes plus grandes. Il en conclut que les deux groupes de Graham font partie d'un même système dû tout entier à la molécule S_2.

Cette conclusion a été confirmée par les nombreuses études faites au cours de ces dernières années sur le spectre de bandes obtenu en excitant la *fluorescence* de la vapeur de soufre. Dès 1913, Steubing (6) avait montré qu'on peut amener cette vapeur à émettre un spectre de bandes semblable à celui que l'on obtient dans les tubes de Geissler en l'exposant au rayonnement d'une source de lumière ultraviolette. Rosen (7)

montra ensuite qu'en utilisant une source de lumière monochromatique pour exciter la fluorescence de la vapeur de soufre, on pouvait lui faire émettre un *spectre de résonance* formé par des séries de raies analogues à celles que Wood (8) avait obtenues avec la vapeur d'iode. L'analyse de ces spectres de résonance (Rosen, Swings, Génard, etc...) a montré que souvent les raies d'une même série appartiennent à des bandes figurant les unes dans le premier, les autres dans le second des groupes de Graham.

2. — *La structure du spectre moléculaire du soufre.*

L'unité d'origine du spectre de bandes du soufre obtenu par absorption, par fluorescence, dans les tubes de Geissler, ou dans les flammes a été démontrée d'ailleurs d'une façon irréfutable par l'analyse qui a été faite des spectres produits de ces différentes façons. Depuis les travaux de Deslandres (9) (1886) on connaissait les lois fondamentales de la structure des spectres de bandes. On savait qu'un spectre de bandes peut être formé de plusieurs systèmes de bandes et que les bandes d'un même système peuvent être ordonnées en des séries dont les termes sont séparés par des intervalles croissant à peu près en progression arithmétique. On savait d'autre part que les raies qui composent les bandes émimises ou absorbées par les vapeurs ou les gaz à basse pression peuvent être ordonnées aussi en des séries à progressions arithmétiques. Mais la signification de ces lois n'a été comprise qu'à partir du moment où on a appliqué la théorie des quanta au rayonnement des molécules.

Les résultats de cette théorie ont une forme particulièrement simple dans les cas des molécules diatomiques, telles que la molécule S_2. Dans ces conditions, l'énergie d'une molécule

peut être considérée comme formée de trois parties : 1° l'énergie électronique E_e déterminée par la distribution des électrons des deux atomes dans l'édifice moléculaire ; 2° l'énergie de vibration E_v, dûe à l'oscillation des deux noyaux atomiques le long de la ligne qui les joint ; 3° l'énergie de rotation E_r qui résulte de la rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire. Chacune de ces éneregies est d'ailleurs assujettie à des conditons, dites *conditions de quanta,* qui font qu'elle ne peut prendre qu'une série de valeurs séparées par des intervalles finis. Les niveaux d'énergie rotationnelle E_r sont donnés par des expressions de la forme.

$$E_r = \frac{h}{8\pi^2 I} k (k + 1)$$

où h est la constante de Planck $6{,}55.10^{-27}$ ergs. sec. I le moment d'inertie de la molécule et k un nombre quaintique, dit quantique de rotation, capable de prendre les valeurs entières $k = 0, 1, 2....$

Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v sont donnés par des expressions de la forme

$$E_v = h\,\omega_n (n + 1/2) \left[1 - x (n + 1/2) \right]$$

où n est un nombre, dit quantique vibrationnel, capable de prendre les valeurs entières 0, 1, 2... ; ω_n la fréquence des vibrations pour chaque valeur du quantique n, x un faceur qui exprime la mesure dans laquelle les vibrations ne sont pas exactement des vibrations harmoniques simples et qui dépend du rapport des masses des deux atomes de la molécule ainsi que de la distance r de leurs noyaux.

Quant aux niveaux d'énergie électroniques E_e ils sont définis au moyen de nombres quantiques analogues à ceux qui interviennent dans le cas des atomes, et qui dépendent des moments cinétiques de translation et de rotation des électrons des deux atomes, de leurs résultantes et des projections de ces résultantes sur l'axe nucléaire. On représente les états électroniques correspondant à des valeurs données de ces nombres quantiques par des symboles analogues à ceux qui sont usités pour les états électroniques des atomes. C'est ainsi que dans le cas où la projection sur l'axe nucléaire de la résultante des moments de translation des électrons est nulle, on dit que l'on a un état Σ. Cet état est appelé un état $^1\Sigma$ si la résultante des moments de rotation des électrons est nulle, un état $^3\Sigma$ si cette résultante a la plus petite des valeurs non nulles que permettent les conditons de quanta.

La structure des spectres de bandes d'émission s'interprète alors aisément, si l'on admet que, dans le passage d'un niveau d'énergie $E' = E'_e + E'_v + E'_r$ à un niveau d'énergie inférieure $E'' = E''_e + E''_v + E''_r$ la molécule émet une radiation dont la fréquence υ est la somme des trois fréquences partielles.

$$\upsilon_e = \frac{E'_e - E''_e}{h} \qquad \upsilon_v = \frac{E'_v - E''_v}{h} \qquad \upsilon_r = \frac{E'_r - E''_r}{h}$$

Les spectres d'absorption s'interprètent de même en admettant que, si la molécule est dans l'état E'', elle pourra absorber la radiation υ dont un quantum $h\upsilon$ est capable de la faire passer au niveau d'énergie supérieur E'.

La division d'un spectre de bandes en systèmes formés chacun par des séries de bandes dont chacune est formée à son tour de séries de raies, s'explique alors très simple-

ment si l'on considère que les différences entre les niveaux électroniques d'une molécule sont beaucoup plus grandes que les différences entre ses niveaux vibrationnels et que celles-ci sont à leur tour beaucoup plus grandes que les différences entre ces niveaux rotationnels. Si en effet on admet que la molécule ne peut passer d'un niveau rotationnel à un autre que dans les cas où les nombres quantiques rotationnels k et k' de ces deux niveaux, satisfont à la condition $\Delta k = k - k' = \pm 1$ ou 0; si l'on admet de plus que dans le cas où $k = k' = 0$, la radiation émise ou absorbée à une intensité nulle, on trouve que l'ensemble des radiations qui correspondent à une même fréquence $\upsilon_e + \upsilon_v$ mais à des fréquences υ_r différentes représentent l'ensemble des raies qui composent une bande: on trouve d'autre part que ces raies se distribuent en séries de raies partant d'une raie d'intensité nulle de fréquence $\upsilon_e + \upsilon_v$ et satisfaisant à la loi de Deslandres. L'ensemble des radiations qui correspondent à une même valeur de la fréquence υ_e forment un *système de bandes*, de sorte que les différents systèmes d'un même spectre sont caractérisés chacun par une valeur particulière de cette fréquence υ_e Dans un même système de bandes, les raies d'intensité nulle ($\upsilon_r = 0$) des bandes composantes peuvent être représentées dès lors par la formule

$$\upsilon (n', n'') = \upsilon_e + \omega_{n'} (n' + 1/2) \left[1\text{-}x (n' + 1/2) \right] - \omega_{n''} (n'' + 1/2) \left[1\text{-}x (n'' + 1/2) \right]$$

qui s'applique aussi approximativement aux arêtes de ces bandes si, comme il arrive souvent, ces arêtes sont voisines des raies nulles correspondantes.

Conformément aux données de l'expérience, l'ensemble des

arêtes d'un système de bandes peut alors être ordonné en séries dont les termes sont séparés par des intervalles variant sensiblement en progression arithmétique. Et cela de deux façons. Pour chaque valeur du quantique n' qui correspond aux niveaux supérieurs, on a en effet une série de raies correspondant aux valeurs croissantes du nombre quantique n''. Pour chaque valeur du qantique n'' qui correspond aux niveaux inférieurs, on a de même une série de raies correspondant aux valeurs croissantes du quantique n'.

D'après cela l'analyse d'un spectre de bandes se comprend donc 1° la détermination des différents systèmes de bandes qui le composent; 2° l'analyse vibrationelle, c'est-à-dire l'établissement du tableau qui représente l'ensemble des séries de bandes de chaque système; 3° l'analyse rotationnelle recherche des séries de raies qui composent chacune des bandes du système.

Pour effectuer ce travail, il y a souvent avantage à utiliser les résultats obtenus sur les spectres donnés par les molé-les de même structure que celle dont on veut analyser le spectre. C'est ainsi que pour l'analyse du spectre de bandes du soufre, on a pu utiliser les résultats obtenus déjà sur le spectre de bandes de la molécule d'oxygène O_2. On savait que ce dernier spectre est composé de deux systèmes de bandes: le système des bandes ultraviolettes de Schumann et Runge (10) qui correspond à un passage entre des étaits électroniques du type $^3\Sigma$: le système des bandes d'absorption de l'oxygène atmosphérique qui apparaissent dans la région rouge du spectre solaire et qui correspondent au passage d'un état électronique $^3\Sigma$ à un état électronique $^1\Sigma$. On savait d'autre part que d'une molécule à une molécule de même type mais plus lourde, les fréquences $\upsilon_e = (E'_e - E''_e)/h$ vont en

décroissant. Il y avait lieu de penser dès lors que le spectre de bandes du soufre dans le spectre visible et ultraviolet doit former un système de bandes correspondant aux bandes de Schumann et Runge de l'oxygène O_2, et que le système correspondant aux bandes atmosphériques doit se trouver dans l'infra-rouge. Cette façon de voir a été confirmée par l'analyse vilrationnelle que Naudé et Christy (11) ont faite récemment de quelques-unes des bandes ultraviolettes émises par le soufre. Elle a été confirmée d'autre part, par la détermination que Shaw et Phipps (12) ont faite, suivant la méthode de Stern et Gerlach (13), du moment magnétique de la molécule S_2 à l'état normal. La valeur de ce moment correspond eneffet à un état $^3\Sigma$. Il restait toutefois à s'assurer si toutes les bandes du spectre du soufre peuvent être rangées dans un même tableau à double entrée. Rosen (14), Naudé et Christiy, et plus récemment A. Fowler (15), qui ont fait l'analyse vibrationnelle du spectre, ont montré qu'en effet la plupart des bandes qui le composent peuvent être rangées dans un tel tableau, qu'elles soient obtenues par absorption, par fluorescence, dans les flammes ou dans les tubes de Geissler.

3. — *But et division du présent mémoire.*

De l'exposé qui précède, il résulte avec évidence que la plupart au moins des bandes du spectre du soufre forment un système de bandes dû à la molécule S_2. Mais il s'en faut de beaucoup que toutes les questions relatives à la structure et aux conditions d'excitation de ce spectre soient complètement élucidées. Si en effet on considère le tableau à double entrée qui doit contenir l'ensemble des bandes du système, on trouve que ses différentes cases sont loin d'être toutes remplies. Ce ne sont d'ailleurs pas toujours les mêmes cases qui sont rem-

plies par les bandes obtenues par absorption et par fluorescence, dans les flammes et dans le tube de Geissler. C'est pourquoi nous avons cherché à faire un relevé aussi complet que possible des arêtes des bandes d'émission du spectre du soufre, en nous attachant particulièrement à sa partie située dans le spectre visible la moins bien étudiée jusqu'ici.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous indiquons les méthodes que nous avons employées pour produire et enregistrer le spectre de bandes de la vapeur de soufre. Dans le second chapitre nous donnerons le relevé du spectre que nous avons obtenu. Dans le chapitre troisième nous exposerons les résultats que nous avons déduits de ce relevé, au point de vue de l'analyse vibrationnelle du spectre.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire du Professeur F. Croze, Directeur de l'Institut de Pysique de l'Université de Nancy, qui a inspiré et guidé mon travail. Je suis très heureux de lui exprimer ici mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance la plus respectueuse.

J'adresse aussi mes remerciements à MM. J. Gilles, assistant à l'Université de Nancy, Jacquinot, préparateur à l'Université de Nancy, qui m'ont prêté, à différentes dates, l'aide la plus amicale.

CHAPITRE PREMIER

LA PRODUCTION
ET
L'ENREGISTREMENT DU SPECTRE DES BANDES DU SOUFRE

4. — *La production du spectre.* — Pour la production du spectre de bandes du soufre, j'ai utilisé le procédé qui consiste à faire passer la décharge d'un transformateur à haute tension dans un tube de Geissler contenant de la vapeur de soufre.

Le tube de Geissler employé avait la forme ci-contre (fig. 1), il était relié à la canalisation générale par le rodage B qui

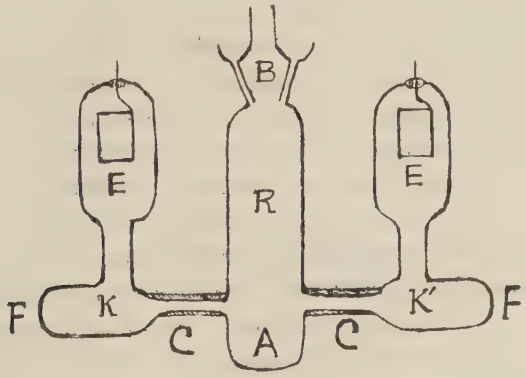


Fig 1

était surmonté d'un godet à mercure afin d'éviter toute rentrée d'air. La décharge passait entre les électrodes E à travers le capillaire C. Du soufre en poudre était mis en A et chauffé modérément. Bien qu'on ne puisse faire aucune mesure de pression, on arrivait assez aisément à ne pas avoir une densité trop grande de la vapeur de soufre dans le tube, en surveillant le spectre émis au moyen d'un petit spectroscope à déviation constante de Hilger.

L'avantage de ce dispositif, qui a été utilisé déjà par Gilles (16), pour l'étude des spectres atomiques du soufre, c'est que le soufre est vaporisé sur le trajet même de la décharge et que, si l'on chauffe modérément, la vapeur de soufre se condense presque entièrement dans le réservoir R, sans qu'il en passe beaucoup dans la canalisation ni dans les parties du tube de Geissler extérieures au capillaire C. Lorsque la plus grande partie du soufre introduit dans le tube s'était condensée sur les parois du réservoir R, il suffisait de chauffer légèrement ces parois pour que tout le soufre déposé retombe en A et que le tube se trouve régénéré.

De même que le tube utilisé par Gilles, celui que j'ai employé au début de mes recherches était un tube en pyrex, fermé à ses extrémités par des fenêtres en quartz ou en verre collées au mastic golaz. Ce dispositif, suffisant pour l'étude des spectre atomiques du soufre, n'a pu être employé tel quel pour l'étude de spectre moléculaire. D'une part en effet on avait été amené à donner aux chambres K et K' une assez grande longueur pour éviter l'échauffement des masticages des fenêtres F et F' au cours du passage de la décharge. Dans ces conditions, un dépôt de soufre venait se former sur les glaces F et F' pendant la durée, souvent fort longue, des poses nécessaires à l'enregistrement du spectre; une partie notable de la lumière émise se trouvait ainsi absorbée avant

d'être admise dans le spectroscope. Il était inévitable d'autre part qu'au cours de ces longues poses les masticages ne s'échauffent assez pour donner des vapeurs en quantités suffisantes pour manifester leur spectre d'émission. On était exposé ainsi à prendre pour des bandes du soufre des bandes appartenant à des composés carbonés. C'est précisément ce qui était arrivé à Gilles (17) et ensuite à Van Iddekinge (18). Le groupe de bandes qu'ils ont relevé dans le domaine compris entre λ 2803 et λ 2523 A et qu'ils avaient considéré comme un nouveau système de bandes de la molécule de soufre, est dû en réalité à la molécule CS. Elles apparaissent avec une grande intensité dès qu'une trace d'impureté carbonée se trouve dans le tube à décharge.

Afin d'éliminer ces difficultés, j'ai remplacé le tube en pyrex par un tube en silice dont les chambres étaient fermées au chalumeau. Les masticages étant ainsi supprimés, il était possible d'éviter tout dépôt de soufre sur les parois des chambres K et K' du tube de Geissler en les chauffant légèrement au moyen d'un bec Bunsen. Il était possible d'autre part d'éliminer les impuretés carbonées en purifiant le tube de Geissler suivant les procédés ordinairement employés à cet effet. J'ai réussi de cette façon à obtenir des spectres de la molécule de soufre complètement exempts des bandes de CS.

Pour éliminer les bandes de la molécule d'azote, je n'ai eu qu'à maintenir dans la canalisation et dans le tube un vide d'air assez poussé. Pour l'obetnir aussi rapidement que possible, j'utilisais une pompe à vapeur de mercure amorcée au moyen d'une pompe à huile et reliée au tube par une canalisation aussi courte et de section aussi large qu'il était possible. J'ai pu constater d'ailleurs que, dans les conditions où je produisais la vapeur de soufre, les bandes de l'azote disparaissaient à peu près complètement des spectres obtenus dès

que la pression de l'air dans le tube de Geissler était inférieure à 0, 5 mm de mercure. Pour plus de sûreté toutefois, j'ai toujours laissé la pression descendre à des valeurs beaucoup plus basses, de 0,02 à 0,001 mm. mercure, avant de commencer à chauffer le soufre contenu dans le tube, et de le soumettre à l'excitation du courant de décharge.

Celui-ci était fourni par un transformateur Rochefort-Gaiffe, alimenté par un courant alternatif à 110 volts, et branché directement sur les électrodes du tube.

5. — *Spectrographes employés.*

Pour analyser la lumière de la vapeur de soufre, j'ai utilisé trois spectrographes différents.

Dans le domaine λ 6600 — λ 4200, j'ai pu employer un réseau concave de Rowland, de 3,04 mètres de rayon, et comptant 567 traits au millimètre sur une largeur de 8,8 cm. Ce réseau était monté avec un collimateur. Dans le premier ordre, qui seul a été utilisé, sa dispersion était d'environ 10,7 par millimètre.

Pour l'étude de la région ultraviolette, j'ai employé un spectrographe Hilger à un prisme de quartz de Cornu, dont la dispersion linéaire est de 12,5 A par millimètre au voisinage de λ 2850, mais seulement de 33 A par millimètre au voisinage de λ 3860.

Pour la recherche des bandes du soufre dans la région rouge du spectre, de λ 6400 à λ 8000 A, j'ai dû employer un spectrographe de luminosité plus grande que celle du réseau Je me suis servi d'un spectrographe à deux prismes de flint montés avec un collmateur et une chambre photographique ayant 60 cm. de distance focale. La dispersion de cet appareil était seulement de 107 A par mm. au voisinage de λ 6600.

6. — *Les plaques photographiques.*

Les plaques photographiques que j'ai employées le plus souvent sont les plaques Lumière Σ. Pour la recherche des bandes de longueurs d'onde plus courtes que λ 2500 A, j'ai utilisé des plaques Schumann. Pour l'enregistrement de longueurs plus grandes que λ 5000 A, j'ai me suis servi des plaques panchromatiques Guilleminot qui sont sensibles jusqu'à λ 6700 et des plaques Krypta de Calzavara qui ont un maximum de sensibilité très accusé au voisinage de λ 7500.

CHAPITRE II

LE RELEVÉ DU SPECTRE DE BANDES DU SOUFRE

7. — La mesure des longueurs d'onde et le calcul des fréquences.

Pour déterminer la structure d'un spectre de bandes, il importe tout d'abord de mesurer les longueurs d'onde des arêtes des bandes qui le constituent. Pour faire ces mesures on comparaît le spectre du soufre avec un spectre étalon enregistré sur la même plaque photographique. Le spectre étalon a été dans tous les cas le spectre de l'arc au fer. J'en faisais deux photographies, l'une avant, l'autre après la photographie du spectre du soufre. Pour cette dernière photographie, un diaphragme placé devant la fente ne laissait à découvert que sa partie centrale; pour les deux autres le diaphragme était déplacé de façon que le spectre étalon se forme, dans la première juste au-dessus du spectre étudié, et dans la dernière juste au-dessous. Pour éviter les erreurs provenant de la courbure des raies spectrales, j'ai fait les mesures des positions des raies ou arêtes de bandes des deux spectres comparés sur les points de ces raies ou de ces arêtes qui se trouvent en contiguité.

Ces mesures ont été faites au moyen d'une machine à mesurer de Baudouin, dont la vis, de 1 mm. de pas, est solidaire d'un tambour portant 200 divisions. On peut facilement apprécier le cinquième de chaque division, qui correspond à 1/1000 de tour de vis. Pour déduire, des positions des arêtes de bandes ainsi mesurées, les longueurs d'onde correspondantes, j'ai employé des formules d'interpolation différentes suivant qu'il s'agissait de spectrogrammes obtenus avec les spectrographes à prismes ou avec le réseau. Dans le premier cas je me servais de la formule de Cornu

$$\lambda = a + \frac{\Delta - b}{c}$$

dans laquelle Δ représente les distances des arêtes mesurées à une raie de référence prise dans le spectre étalon, *a*, *b* et *c* trois constantes déterminées au moyen de trois raies étalons. En restreignant convenablement le domaine de chaque interpolation, j'obtenais pour les longueurs d'onde toute la précision que comportaient les mesures. Dans le second cas, j'employais la formule d'interpolation linéaire

$$\lambda = a + b\Delta$$

les longueurs d'onde de deux raies étalons suffisant alors pour déterminer les constantes *a* et *b*.

Les longueurs d'onde ainsi obtenues étaient les longueurs d'onde dans l'air sous la pression normale et à la température de 15° C., comme le sont les longueurs d'onde rapportées aux étalons internationaux. Pour en déduire les longueurs d'onde dans le vide et les fréquence $\nu = 1/\lambda$, je me suis servi des tables de Kayser (19).

8. — *Le relevé du spectre.*

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau suivant qui contient le relevé du spectre que nous avons obtenu dans le tube de Geissler en regard des relevés de Rosen (20) pour les spectres d'absorption et de fluorescence et de celui de Fowler (21) pour le spectre de la flamme $CS_2 + O_2$. Dans la partie du tableau qui contient nos résultats, la première colonne donne les longueurs d'onde des arêtes des bandes. La seconde donne leurs intensité rapportées à l'échelle communément adoptée, dans laquelle le nombre 10 correspond aux arêtes les plus intenses, le nombre 0 à celles qui sont très faibles. La troisième colonne donne les fréquences $\upsilon = 1/\lambda$ de toutes les arêtes mesurées. Quant à la quatrième, elle donne pour chaque arête les nombres quantiques vibrationnels n' et n'' auxquels elle correspond. Conformément à l'usage, les nombres quantiques n'' sont ceux qui se rapportent à l'état électronique normal de la molécule, celui qui correspond au niveau d'énergie électronique le plus bas. Les nombres quantiques n' se rapportent au contraire au niveau d'énergie électronique de la molécule excitée. Les parties du tableau qui contiennent les relevés de Rosen et de Fowler sont disposées de la même façon. Pour alléger le tableau, nous avons toutefois supprimé la colonne des fréquences.

On remarquera que ces ivers drelevés ont des étendues différentes. Le plus étendu dans l'ultraviolet est celui qui se rapporte au spectre d'absorption. Il commence vers λ 2378. Celui qui vient après est le relevé du spectre de flamme qui commence à λ 2593. Le nôtre vient ensuite qui commence seulement à λ 2920. D'une façon générale, il apparaît que l'extrémité ultraviolette du spectre est beaucoup plus complètement développé dans le spectre d'absorption que dans le

spectre d'émission, ce qui s'explique aisément si l'on admet que les bandes de cette partie ultra-violette sont spontanément renversables. Dans les conditions où ce renversement n'intervient pas, on n'a pu en effet obtetenir cetet portion ultraviolette dans le spectre d'émission. A. Fowler l'a obtenue en partie dans le sepctre de la flamme $CS^2 + O^2$ et van Iddeckinge (22), dans le tube de Geissler quand la vapeur s'y trouve à une pression très faible.

Les relevés du tableau I ne s'étendent pas non plus également vers la région la moins réfrangible du spectre visible. Mais de ce côté, c'est le spectre d'absorption qui est le moins complètement développé. Il s'arrête en effet vers λ 4517. Celui qui vient ensuite est le spectre de fluorescence qui s'étend jusque vers λ 5720. Le spectre de flamme relevé par Fowler va beaucoup plus loin jusque vers λ 6125. Celui que nous avons obtenu avec notre tube de Geissler est encore plus développé; il comprend 14 bandes de plus que celui de Fowler et va jusque vers λ 6609. Il y a d'ailleurs lieu de penser qu'avec des plaques plus sensibles dans le rouge extrême que celles que nous avons employées, nous aurions pu obtenir un spectre s'étendant encore plus loin. Alors, en effet, que sur son extrémité ultraviolette notre spectre est coupé presque brusquement, dans le rouge, au contraire, son intensité décroît graduellement. Il est probable d'après cela que la bande λ 6609, qui est la dernière de notre relevé, doit être suivie de bandes plus faibles.

On remarque d'autre part que même dans la région commune aux quatre spectres relevés, il y a d'assez grandes différences entre le nombre des bandes figurant dans chacun. Le nôtre est sans contredit le plus riche. Nous devons signaler toutefois que nous n'avons pas obtenu certaines des arêtes que Fowler a obtenues dans la flamme qui'il a utilisée. Ces bandes

que Fowler a distribuées dans une série unique ne figurent d'ailleurs pas dans les spectres d'absorption et de fluorescence de Rosen.

On remarque enfin que les intensités des diverses bandes ne sont pas les mêmes dans les quatre sortes de spectres, ce qui s'explique aisément si l'on tient compte de la différence des conditions d'excitation. Les longueurs d'onde attribuées aux arêtes des bandes d'absorption et de fluorescence ne sont pas non plus toujours parfaitement d'accord avec celles des bandes correspondantes des spectres de flamme et du tube de Geissler. Les premières en effet, données seulement en angstromes entiers ont été déterminées sur des spectrogrammes de faible dispersion. Parmi les derniers au contraire. celles qui ont été mesurées par Fowler l'ont été sur des spectrogrammes pris au moyen d'un réseau concave de 1 mètre de rayon ou d'un spectrographe en quartz de Hilger. Elles sont d'ailleurs en bon accord avec les nôtres qui ont été déterminés au moyen de spectrogrammes pris : dans l'ultraviolet avec un spectrographe en quartz de Hilger, dans le visible avec le réseau concave.

TABLEAU I

Relevé des bandes de S2.

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	n′, n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
2379,0		37,3											
2392,7		36,3											
2405,8		35,3											
2419,3		34,3											
2435,3		33,3											
2449,9		32,3											
2454,7		29,2											
2465,2		31,3											
2470,5		28,2											
		23,0											
2476,5		25,1											
2480,8		30,3											
2491,2		22,0											
2498,5		29,3											
2508,2		21,0											
2516,0		23,1											
2522,9		25,2											
2528,1		20,0											
2548,0	0	19,0											
2554,1		21,1											
2562,9		23,2											
2569,0	1	18,0											
2574,9		20,1											
2581,6		22,2											
2593,0	2	17,0				2593,0	3	18,0					
2614,0	3	16,0				2615,1	4	17,0					
2619,6		18,1											
2638,0	3	15,0				2638,0	5	16,0					
2640,7		17,1											
2662,0	4	14,0				2662,0	6	15,0					
2687,0	5	13,0				2686,2	6	14,0					
2691,0		15,1											
2713,0	5	12,0				2712,9	6	13,0					
2740,0	5	11,0				2741,0	6	12,0					
2768,0	4	10,0				2768,6	6	11,0					
2799,0	4	9,0				2799,0	6	10,0					

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	n′,n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
2827,0	3	8,0							2827,89	7	35151,6	+	
						2829,3	6	9,0	2829,09	8	35336,8	8,0	
								*	2857,36	8	34987,1	9,1	
2859,0	2	7,0				2860,2	6	8,0	2860,29	8	34951,2	7,0	
									2885,9	4	34639,5	10,2	
						2888,1	2	9,1	2887,84	8	34617,8	8,1	
2890,0	1	6,0				2892,5	6	7,0	2892,47	7	34562,4	6,0	
									2917,34	8	34267,8	9,2	
2920,0	1	7,1	2920	0	7,1	2920,4	2	8,1	2920,22	8	34234,0	7,1	
2939,0	0	4,0				2926,6	5	6,0					
									2950,84	8	33878,9	×	
2951,0	1	6,1	2951	0	6,1	2954,2	4	7,1	2954,01	9	33842,5	6,1	
2959,0	0	4,0				2960,1	3	5,0					
									2982,66	1	33517,3	7,2	
									2986,83	8	33470,6	×	
2985,0	3	5,1	2985	0	5,1	2989,7	4	6,1	2989,55	8	33440,1	5,1	
									3010,36	5	33208,9	10,4	
									3012,03	8	33190,5	8,3	
			3016	0	6,2	3018,0	2	7,2	3017,85	3	33126,4	6,2	Diffuse
3021,0	3	4,1				3024,8	5	5,1	3024,38	8	33055,1	4,1	
						3033,1	2	3,0					
									3043,68	3	32845,5	9,4	
3049,0	3	7,3	3049	0	7,3				3047,06	8	32809,2	7,3	
						3054,9	3	6,2	3055,21	8	32721,5	5,2	
3060,0	3	3,1				3063,6	4	4,1	3063,2	7	32636,1	3,1	
3089,0	3	4,2	3089	3	4,2	3091,7	4	5,2	3091,48	8	323376	4,2	
3100,0	1	2,1				3101,5	3	3,1					
3111,0	1	7,4	3111	2	7,4				3113,82	7	32105,6	7,4	
3121,0	1	5,3											
3129,0	3	3,2	3129	3	3,2	3132,4	4	4,2	3132,09	8	31918,3	3,2	
												14,8	
3141,0	2	1,1				3143,0	1	2,1					
3150,0	1	6,4	3150	2	6,4				3152,54	8	31711,1	6,4	
3159,0	1	4,3	3159	0	4,3	3161,1	1	5,3	3160,6	4	31630,4	4,3	
3170,0	3	2,2	3170	2	2,4	3171,5	3	3,2	3171,33	5	31523,5	2,2	
												11,7	
									3177,4	4	31463,2	9,6	
3189,0	1	5,4	3189	1	5,4				3192,82	7	31351,4	5,4	
									3198,85	2	31212,2	14,9	

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flrmme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	n′,n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
3200,0	3	3,3	3200	3	3,3	3203,2	2	4,3	3203,18	8	31210,1	3,3	
									3212,56	4	31481,9	**	
3214,0	3	1,2	3214	1	1,2				3214,25	8	31102,5	8,6	
						3216,1	2	2,2					
									3223,55	7	31012,7	6,5	Diffuse
3242,0	3	2,3	3242	3	2,3	3244,7	3	3,3	3244,44	8	30813,1	2,3	
									3251,22	4	30748,9	+	
									3254,25	8	30720,1	7,6	
3256,0	1	0,2				3259,9	1	1,2					
									3261,55	4	30651,4	+	
			3261	1	5,5				3264,92	8	30620,0	5,5	
			3275	1	4,3								
3287,0	3	1,3	3287	3	1,3	3290,7	2	2,3	3290,9	5	30378,1	1,3	
									3296,68	5	30324,8	6,6	
306,0	2	4,5	3306	3	4,5				3306,68	8	30233,8	4,5	
												13,10	
3320,0	2	2,4	3320	3	2,4	3321,2	1	3,4	3320,64	5	30106,0	2,4	
												9,8	
									3328,5	8	30034,9	7,7	
						3336,7	2	1,3					
3351,0	0	3,5											
3362,6	0	8,8							3362,05	4	29735,2	8,8	
3368,0	3	1,4	3368	3	1,4	3369,6	4	2,4	3369,5	8	29669,5	1,4	
									3372,44	8	29643,6	6,7	
3384,2		4,6	3382	1	4,6				3384,26	8	29540,1	4,6	
						3387,0	1	0,3					
3398,0	0	2,5											
3417,0	3	0,4	3417	3	0,4	3417,0	4	1,4	3415,4	6	29269,0	0,4	
												15,13	
									3419,14	7	29238,7	5,7	
									3427,95	5	29163,6	*	
3432,0	0	3,6	3432	4	3,6				3433,28	7	29118,3	3,6	
									3439,9	8	29062,3	8,9	
3449,0	3	1,5	3449	3	1,5	3451,0	1	2,5	3451,1	7	28968,7	1,5	
3468,0	1	4,7	3468		4,7								
						3469,6	2	0,4					
			3482	1	2,6				3481,1	7	28718,3	2,6	
									3486,15	8	28676,7	7,9	
									3496,85	5	28589,0	*	

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Floruesc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	n′ n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
3497,0	3	0,5	3499	3	0,5	3500,5	5	1,5	3499,6	8	28566,5	0,5	Diffuse
		5,8											
			3515	4	3,7				3516,07	7	28432,7	3,7	
3532,0	0	1,6	3532	3	1,6				3534,8	7	28282,0	1,6	
			3548	3	4,8				3548,14	7	28175,7	4,8	
												11,12	
						3555,8	3	0,5					
3565,0	1	2,7	3565	3	2,7				3565,59	7	28037,6	2,7	
									3568,78	7	28012,7	7,10	
3579,0	0	12,13							3580,10	3	27923,4	12,13	
						3587,4	5	1,6	3587,0	7	27870,5	0,6	
									3605,2	8	27729,*	8,11	
3616,0	0	6,10							3620,0	8	27616,4	6,10	
												13,14	
									3631,6	3	27528,2	11,13	
			3637	3	4,9				3635,05	8	27502,2	4,9	
						3645,2	5	0,6					
			3655	3	2,8				3653,8	7	27361,0	2,8	
									3673,4	3	27215,0	5,10	
3677,9	0	10,13	3676	2	0,7	3677,6	3	1,7	3677,3	3	27186,1	0,7	
			3693	2	3,9				3691,72	8	27080,1	3,9	Diffuse
3702,2	2	13,15							3704,24	4	26988,3	13,15	
									3709,20	8	26952,3	6,11	
			3712	2	1,8				3712,85	4	26926,4	1,8	
3725,0	2	4,10							3726,1	6	26830,1	4,10	
2735,0	2	16,17							3736,03	3	26759,0	16,17	
						3740,0	6	0,7					
									3741,13	4	26722,5	**	
												2,9	
3746,8	0	2,9							3746,2	8	26686,1	7,12	
									3760,26	3	26586,4	+	
3760,0	3	5,11							3765,45	8	26549,6	5,11	
									3780,00	3	26447,5	**	
												3,10	
3782,8	3	3,10	3786	3	3,10				3785,32	7	26410,5	8,13	
		15,17											
									3803,85	4	26281,5	*	
		1,9	3809	3	1,9	3811,0	1	2,9	3808,04	6	26252,5	1,9	
									3829,02	4	26108,9	**	

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′,n″	λ	i	n′,n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
3833,0	2	14,17							3835,78	7	26062,9	14,17	
						3837,3	6	0,8					
									3842,2	7	26019,4	2,10	
									3856,6	4	25922,1	+	
3855,3	2	5,12							3860,8	7	25899,4	5,12	
									3880,15	9	25765,3	8,14	
3876,8	2	3,11							3883,09	9	25745,4	3,11	
									3898,09	8	25044,3	6,13	
			3911	3	1,10	3909,6	1	2,10					
3917,3	2	4,12							3918,66	8	25511,7	4,12	
3931,0	3	7,14							3932,2	4	25423,8	14,18	
						3939,1	6	0,9					
3942,0	2	2,11	3948	2	2,11				3943,10	7	25353,6	2,11	
						3973,0	1	1,10					
									3978,08	8	25131,1	8,15	
3979,5	3	3,12											
									3993,45	4	25033,9	+	
3993,0	2	6,14							3999,00	9	24999,2	6,14	
			4015	1	1,11								
4019,5		4,13							4021,75	9	24857,7	4,13	
									4033,84	4	24783,3	**	
									4040,16	9	24744,5	7,15	
4041,0	2	12,18				4045,8	6	0,10					
4049,8	1	2,12	4052	2	2,12				4048,37	7	24694,3	2,12	Diffuse
									4058,13	8	24635,1	10,17	
									4064,52	9	24596,2	5,14	
						4081,0	3	1,11	4080,4	4	24500,5	0,11	
												8,14	Diffuse
			4094	3	3,13	*			4091,8	4	24432,2	3,13	Diffuse
			4121	1	1,12								
4129,2	1	4,14							4128,5	6	24215,0	4,14	
									4139,2	7	24152,4	*	
4141,0	1	12,19							4145,6	9	24115,4	7,16	
4158,6	1	2,13	4164	2	2,13				4158,45	7	24040,6	2,13	
									4167,15	4	23990,3	10,18	
4172,2	0	15,21							4172,26	8	23961,2	5,15	
						4175,2	5	0,11					
4190,0	1	0,12				4193,8	6	1,12	4192,2	9	23847,1	0,12	

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	λ	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
2402,0	1	18,23	4199	3	3,14				4202,5	8	23788,6	3,14	
									4213,5	9	23726,5	6,16	
			4236	1	1,13								
4274,0	0	2,14	4276	2	2,14	4274,4	3	0,12	4273,8	2	23391,8	2,14	
4282,3	0	5,16							4285,8	4	23326,3	5,16	
4297,0	1	8,18							4300,2	9	23248,2	8,18	
		0,13											
4311,2	1	3,15				4311,0	6	1,13	4310,86	7	23191,8	0,13	
			4316	2	3,15				4319,31	8	23145,0	3,15	
									4320,7	8	23137,9	11,20	
4324,0	0	6,17							4328,3	8	23097,2	6,17	
			4356	2	1,14	4355,0	2	2,14					
4358,8	1	4,16							4358,07	9	22939,4	4,16	
4369,0	0	7,18							4373,6	9	22858,0	7,18	
			4393	0	2,15	4395,0	2	0,13					
						4433,6	6	1,14	4433,5	4	22549,2	0,14	
4435,0	0	3,16	4434	1	3,16				4439,78	4	22517,3	3,16	
									4449,17	5	22469,3	6,18	
4470,0	0	1,15	4479	2	1,15	4478,8	4	2,15	4479,58	9	22317,2	1,15	
												4,17	
									4495,0	9	22240,7	7,19	
4517,0	0	2,16	4522	1	2,16				4520,0	6	22117,7	2,16	
						4523,5	2	0,14					
									4529,36	7	22071,9	*	
									4540,07	7	22019,7	8,20	
						4563,2	4	1,15	4563,29	3	21908,3	0,15	
			4565	0	3,17								
									4601,47	3	21726,2	*	
												1.16	
			4611	0	1,16	4610,0	5	2,16	4610,20	6	21684,9	4,18	
									4620,82	6	21635,2	7,20	
			4657	1	2,17	4651,3	4	3,17	4651,32	7	21493,3	2,17	
									4661,05	7	21448,4	5,19	
			4700	2	3,18	4699,0	3	1,16	4699,05	2	21275,0	0,16	
									4706,3	6	21242,2	6,20	
									4738,99	3	21095,6	13,24	
			4746	1	1,17	4747,6	5	2,17	4747,58	3	21057,5	1,17	

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	n′,n″	i	n′,n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
												2,18	
			4790	1	2,18	4790,8	6	3,18	4789,44	7	20873,3	13,25	
									4834,9	4	20677,1	*	
												3,19	
			4841	1	3,19	4842,2	6	4,19	4841,59	7	20648,5	0,17	Diffuse
									4858,83	6	20575,1	9,23	
												1,18	
			4889	1	1,18	4893,8	5	2,18	4893,7	8	20428,7	7,22	
			4939	1	2,19	4937,2	5	3,19	4937,25	7	20248,7	2,19	
									4980,0	6	20074,8	*	
			4989	1	3,20	4990,1	6	4,20	4990,3	8	20033,3	3,20	
						5036,8	6	5,21	5036,41	8	19849,9	4,21	
			5041	1	1,19				5040,42	8	19834,1	7,23	Diffuse
			5090	1	2,20	5090,3	5	3,20	5090,49	6	19638,9	2,20	
								6,22				5,22	
									5093,40	9	19627,7	*	
									5134,92	7	19469,1	14,28	
			5144	1	3,21	5145,5	4	4,21	5145,31	8	19429,8	3,21	
			5193	1	1,20	5193,7	5	5,22	5193,10	8	19250,9	4,22	
									5240,36	7	19077,3	*	
			5249	0	2,21	5249,8	5	6,23	5249,20	10	19045,2	5,23	
									5302,97	7	18852,3	6,24	
			5309	0	3,22	5909,9	3	4,22	5309,39	8	18829,3	3,22	
												9,26	
									5356,54	7	18663,5	7,25	
						5359,7	3	5,23	5358,91	9	18655,3	4,23	
			5364	0	1,21				5407,13	8	18488,9	*	
									5415,99	8	18458,6	8,26	
			5418	0	2,22	5418,7	4	6,24	5418,1*	10	18451,5	5,24	
									5460,0	9	18309,9	**	
						5472,5	4	7,25	5471,86	10	18270,3	6,25	
			5474	0	3,23								
									5515,89	7	18124,3	15,31	
						5530,1	3	8,26	5529,1	9	18081,1	7,26	
									5533,87	10	18065,5	4,24	
									5589,26	10	17886,4	8,27	
			5591	0	2,23								

TABLEAU I (*Suite*).

Absorption Rosen			Fluoresc. Rosen			Flamme Fowler			Tube Geissler				
λ	i	n′, n″	λ	i	n′, n″	λ	i	n′, n″	λ	i	υ	n′, n″	Remarques
						5596,1	3	6,25	5595.09	10	17868,1	5,25	
									5637,68	7	17732,8	**	
			5655	0	3,24	5651,7	4	7,26	5650,06	10	17694,2	6,26	
									5695,32	8	17553,4	**	
			5720	0	1,23	5709,6	4	8,27	5709,57	10	17509,6	7,27	
						5769,7	3	9,28	5769,14	10	17328,8	8,28	
						5782,1	2	6,26	5781,92		17290,5	5,26	
									5826,4	6	17159,5	**	
						5840,2	4	7,27	5840,31	9	17117,6	6,27	
									5886,41	6	16983,6	**	
						5901,0	4	8,28	5900,41	10	16942,3	7,28	
												10,30	
									5952,76	6	16794,2	**	
												8,29	
						5962,1	3	9,29	5962,49	8	16766,8	11,31	
						5980,0	1	6,27					
									6031,26	6	16575,6	9,30	
												12,32	
						6040,82	2	7,28	6040,4	7	16549,5	6,28	
									6087,61	4	16422,2	**	
						6102,6	2	8,29	6103,27	7	16380,1	7,29	
									6157,56	3	16235,7	**	
						6165,7	1	9,30	6166,63	7	16211,7	8,30	
									6236,15	1	16031,2	9,31	
									6252,44	3	15989,3	6,29	
									6301,62	3	15864,6	10,32	
									6317,02	6	5825,9	7,70	
									6372,36	3	5688,5	**	
									6380,00	6	5669,6		
									6382,35	6	5663,8	8,31	
									6454,96	0	15487,6	7,32	
									6476,26	0	15436,7	6,30	
									6523,02	0	15325,8	10,33	
									6535,43	0	15296,4	**	
									6541,93	1	15281,8	7,31	
									6598,95	0	15149,8	**	
									6609,48	1	15125,6	8,32	

Onze bandes manquées par les étoiles * se trouvent dans les tableaux du traité de Kayser (23).
Deux bandes marquées par les croix × se trouvent dans le tableau de Naudé (11).
Cinq bandes marquées par + coïncident avec certaines bandes de Rosen.
Quinze bandes marquées par les étoiles doubles ** sont plus faibles que leurs suivantes auxquelles elle se rattachent.

CHAPITRE III

L'ANALYSE VIBRATIONNELLE DU SPECTRE MOLECULAIRE DU SOUFRE

9. — *La distribution en séries des bandes de la vapeur de soufre.*

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, un grand nombre des bandes du soufre ont été distribuées déjà en séries, représentées par des formules du type.

$$\upsilon = \upsilon_e + \omega_{n'} (n' + 1/2) \left[1\text{-}x (n' + 1/2) \right] - \omega_{n''} (n'' + 1/2) \left[1\text{-}x (n'' + 1/2) \right]$$

où n' et n'' sont les quantiques de vibrations dans l'état électronique excité de la molécule et dans l'état normal. Partant des mesures faites sur les arêtes des bandes d'absorption, Rosen avait trouvé que ces arêtes pouvaient en effet être représentées par la formule

$$\upsilon = 32290 + \left[427.1 (n' + 1/2)\text{-}2.7 (n' + 1/2)^2 \right] \left[727.4 (n'' + 1/2)\text{-}2{,}91 (n'' + 1/2)^2 \right]$$

Il avait montré ensuite que cette formule représentait éga-

lement bien les arêtes des bandes obtenues par fluorescence et aussi celles qui avaient été obtenues déjà dans le tube de Geissler par Eder et Valenta (23) et par Réal (24). Il y avait toutefois d'assez larges divergences entre les nombres calculés d'après cette formule et ceux qui résultent des mesures.

Mais comme ces mesures avaient été faites avec des appareils de faible dispersion, il était difficile de décider si les écarts provenaient d'erreurs de mesure ou d'assignations incorrectes des quantiques n' et n'' aux arêtes des bandes étudiées.

Mais depuis la question a été reprise par Naudé et Christy (25) qui ont étudié la région ultraviolette (λ 3500 — λ 2400) du spectre d'asorption et du spectre émis par le tube de Geissler avec des spectrographes de grande dispersion : un grand spectrographe en quartz de Hilger et un réseau concave de 1 mètre de rayon. Au moyen de ces appareils Naudé et Christy ont pu non seulement faire des mesures plus précises, mais encore reconnaître l'existence de plusieurs arêtes voisines en des endroits du spectre, où Rosen n'avait pu distinguer qu'une arête unique. Dans la région duspectre qu'ils ont étudié, ils ont pu ainsi obtenir des séries plus complètes et aboutir pour les représenter à une formule plus exacte. Cette formule qui est

$$\upsilon = 32250{,}9 + \left[429.5\ (n' + 1/2) - 2.75\ (n' + 1/2)^2 \right] - \left[727.4\ (n'' + 1/2) - 2{,}91\ (n'' + 1/2)^2 \right]$$

ne diffère d'ailleurs de celle de Rosen que par la modification des valeurs des constantes. Dans les deux cas, en effet les mêmes arêtes correspondent aux mêmes valeurs des quantiques vibrationnels n' et n''.

Il n'en est pas de même de la formule qui a été proposée par A. Fowler et Vaidya (26) pour représenter les têtes de bandes obtenues par eux dans le spectre de la flamme. Dans la région visible de ce spectre, ils ont en effet trouvé des arêtes intenses qui ne pouvaient entrer dans les tableaux de Rosen. Ils ont pu toutefois les ordonner en une série unique qu'ils ont ajoutées aux autres séries du système. A la série ainsi trouvée, ils ont attribué le quantique vibrationnel n' = 0, ce qui les a amené à élever d'une unité les quantiques n' des autres séries du système, ainsi qu'il est marqué dans le tableau. Moyennant cette modification ils ont pu représenter l'ensemble des bandes observées par eux au moyen d'une formule unique qui est

$$\upsilon = 31659 + (432{,}3\ n' - 2.63\ n'^2) - (722{,}1\ n'' - 2{,}82\ n''^2)$$

Comme nous n'avons pas obtenu sur nos clichés ces bandes de Fowler, nous avons gardé les quantiques de Rosen et de Naudé et Christy pour désigner les séries, lesquelles nous avons cherché à distribuer les bandes que nous avons obtenues. Le tableau II représente les résultats auxquels nous avons abouti. Conformément à l'usage, les arêtes qui crrespondent à une même valeur du quantique vibrationnel n' sont disparus sur une même ligne horizontale, celles qui correspondent à une même valeur du qantique n'' sur une même colonne verticale. Entre les nombres qui représentent les fréquences des arêtes d'une même série horizontale ou d'une même série verticale, nous avons marqué les différences des fréquences des arêtes consécutives de chaque série.

La comparaison de ce tableau avec le tableau I montre que parmi les bandes que nous avons relevées il en est 33 qui n'ont pu être classées. Parmi ces dernières il en est 5

TABLEAU II

L'analyse vibrationnelle du spectre des bandes du soufre.

n'\n''	0	Δ υ	1	Δ υ	2	Δ υ	3	Δ υ	4	Δ υ	5	Δ υ	6
0									29269,0	702,5	28566,5	696,0	27870,5
									400,5		402,2		411,5
1							30378,1	708,6	29669,5	700,8	28968,7	886,7	28282,0
							435,0		436,5				436,3
2					31523,5	710,4	30813,1	707,1	30106,0				28718,3
					394,8		397,0						400,0
3			32636,1	717,8	31918,3	708,2	31210,1						29118,3
			419,0		419,3		420,3						421,8
4			33055,1	717,5	32337,6	707,2	31630,4				30233,8	693,7	29540,1
			385,0		383,9						387,2		
5			33440,1	718,6	32721,5				31311,4	691,4	30620,0		
			402,2		404,9				400,0		392,7		
6	34562,4	719,9	33842,5	716,1	33126,4				31711,4	698,7	31012,7	687,9	30324,8
	388,8		391,5		390,9				394,2				395,3
7	34951,2	717,2	34234,0	716,7	33517,3	708,1	32809,2	703,6	32105,6				30720,1
	385,6		383,8				381,3						382,4
8	35336,8	719,0	34617,8				33190,5						31102,5
			369,3										360,7
9			34987,1	719,3	34267,8				32845,5				31463,2
					371,7				363,4				
10					34639,5				33208,9				
11													
12													
13													
14													
15													
16													

TABLEAU II (*Suite*).

n'\n''	7	Δ υ	8	Δ υ	9	Δ υ	10	Δ υ	11	Δ υ	12	Δ υ	13
0	27186,1								24500,5	653,4	23847,1	655,3	23191,8
1			29626,4 434,6	673,9	26252,5 433,6								
2	28037,6 395,1	676,6	27361,0	674,9	26686,1 394,0	666,7	26019,4 391,1	665,8	25353,6 391,8	659,3	24694,3	653,7	24040,6 391,6
3	28432,7				27080,1 422,1	669,6	26410,5 419,6	665,1	25745,4				24432,2 425,5
4			28175,7 390,8	673,5	27502,2	672,1	26830,1 384,9				25511,7 387,7	654.0	24857,7
5	29238,7 404,9	672,2	28566,5 402,2				27215,0 401,4	665,4	26549,6 402,7	650,2	25899,4		
6	29643,6 391,3	674,9	28968,7				27616,4 396,3	664,1	26952,3				25644,3
7	30034,9				28676,7 385,6	664,0	28012,7				26686,1		
8			29735,2 370,8		29062,3				27729,8				26410,5
9			30106,0										
10													
11	31533,5										28175,7	647,5	27528,2
12													
13							30233,8						
14			31918,3	666,1	31252,2								
15													

TABLEAU II (*Suite*).

n'' \ n'	14	Δ υ	15	Δ υ	16	Δ υ	17	Δ υ	18	Δ υ	19	Δ υ	20
0	22549,6	640,9	21908,3	633,3	21275,0	626,5	20648,5						
			408,9		409,9		409,0						
1			22317,2	632,3	21684,9	627,4	21057,5						
					432,8		435,8						
2	23391,8				22117,7	624,4	21493,3	620,0	20873,3	624,6	20248,7	609,8	19638,9
	396,8				399,6						399,8		394,4
3	23788,6	643,6	23145,0	628,7	22517,3						20648,5	615,2	20033,3
	426,4				422,1								
4	24215,0				22939,4	622,2	22317,2	632,3	21684,9				
	381,2				386,9				387,0				
5	24596,2	635,0	23961,2	634,9	23326,3				22071,9	623,5	21448,4		
	403,0				400,2				397,4				
6	24999,2				23726,5	629,3	23097,2	627,9	22469,3				21242,1
					388,6				388,7				393,1
7			24744,5	629,4	24115,1				22858,0	627,3	22240,7	605,5	21635,2
			386,6		385,4				390,2				
8	25765,3	634,2	25131,1	630,6	24500,5				23248,2				
9													
10													
11													23137,9
12													
13	27616,4	628,1	26988,3								24115,4		
14					26686,1	623,2	26062,9	639,1	25423,8				
15			27659,6										
16	29269,0												

TABLEAU II (*Suite*).

n″ / n′	21	Δ υ	22	Δ υ	23	Δ υ	24	Δ υ	25	Δ υ	26	Δ υ	27
0													
1													
2													
3	19429,8	600,5	18829,3										
	420,1		421,6										
4	19849,9	599,0	19250,9	595,6	18655,3	589,8	18065,5						
			388,0		389,9		386,0						
5			19638,9	593,7	19045,2	593,7	18451,5	583,4	17868,1	577,6	17290,5		
			394,4				400,8		402,2		393,7		
6			20033,3				18852,3	582,0	18270,3	576,1	17694,2	576,6	17117,6
			395,4						393,2		386,9		392,0
7			20428,7	594,6	19834,1				18663,5	582,4	18081,1	571,5	17509,6
											377,5		376,8
8											18458,6	572,2	17886,4
											370,7		
9			20575,1								18829,3		
10													
11													
12							21095,6						
							352,8						
13							21448,4	575,1	20873,3				
14													
15													
15	23961,2												

TABLEAU II (*Suite*).

n'' \ n'	28	Δ υ	29	Δ υ	30	Δ υ	31	Δ υ	32	Δ υ	33
0											
1											
2											
3											
4											
5											
6	16549,5	560,2	15989,3	552,6	15436,7						
	392,8		390,8		389,2						
7	16942,3	562,2	16380,1	554,2	15825,9	544,1	15281,8				
	386,5		386,7		385,8		380,0				
8	17328,8	562,0	16766,8	555,1	16211,7	547,9	15663,8	538,2	15125,6		
	365,6				363,6		367,4		360,0		
9	17694,2				16575,6	544,4	16031,0	543,6	15487,6		
					367,7				377,0		
10					16943,3				15864,6	538,8	15325,8
11							16766,8				
							350,8				
12							17117,6	542,0	16575,6		
13											
14	19469,1										
15							18224,3				

dont les longueurs d'onde coïncident avec celles de certaines des bandes de Rosen, et 11 autres qui se trouvent dans les tables du Traité de Kayser. Dans la partie ultraviolette Christy et Naudé ont relevé de même certaines bandes qu'ils n'ont pu ranger dans le système où ils ont classé les autres. Des recherche plus étendues seraient nécessaires pour décider si ces bandes appartiennent à un même système et pour préciser leur origine.

10. — *Les perturbations des niveaux de vibration de la molécule* S_2

Si on considère la suite des différences entre les fréquences des termes d'une même série, on voit immédiatement que les différences entre les termes de chaque série horizontale décroissent à peu près en progression arithmétique, mais que les différences entre les termes d'une même verticale sont loin de suivre une marche ainsi régulière. Au lieu d'être toutes de plus en plus petites à mesure qu'on avance vers les termes de rang de plus en plus élevés, on voit que certaines d'entre elles sont plus grandes que celles qui les précèdent.

A cause de ces perturbations dans la progression des intervalles entre les termes des séries verticales, il est impossible de représenter exactement les fréquences des arêtes du système au moyen d'une formule unique du type parabolique ordinairement employé. On doit s'attendre d'ailleurs que les différences entre les fréquences calculées au moyen d'une telle formule et les fréquences mesurées présentent une allure très différente suivant que l'on considère les séries horizontales et les séries vierticales. C'est ce que montre le *tableau III* où sont données pour une partie du système les différences

entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées au moyen de la formule de Naudé et Christy.

TABLEAU III

Différences — ν mesurées — ν calculées

n' \ n''	0	1	2	3	4	5	6	
0					18.6	14.4	10.9	+ 14.6
1				—0.5	—5.3	—7.7	—1.5	— 3.75
2			16.5	16.1	13.2		16.3	+ 15.5
3		0.4	—1.7	0.1			3.3	+ 0 52
4		120	10.6	13.0		18.9	17.6	+ 14.4
5		—4.9	—7.8		—3.7	3.2		— 3.0
6	—0.7	1.0	1.4		—0.2	—0.6	4.0	+ 0.6
7	—2.9	1.5	1.7	3.4	4.4		8.2	+ 2.6
8	—2.7	—0.1		—1.7			5.3	+ 0.2
9		—10.8	—14.4		—22.5		—14.0	— 15.4
10			—17.1		—33.5			— 25.2
	—2.1	—1.4	—1.2	—5.1	—3.7	+5.5	+5.9	Moyens

On voit que dans les séries progressant avec les valeurs des nombres quantiques n'' du niveau électronique inférieur les résidus sont tous du même ordre de grandeur, alors qu'ils présentent des variations considérables dans les séries progressant avec les valeurs des nombres quantiques n' du niveau électronique supérieur de la molécule.

Alors que les niveaux vibrationnels inférieurs sont espacés normalement, certains des niveaux vibrationnels supérieurs sont déplacés au contraire par rapport aux portions normales que leur assigne la théorie des molécules diatomiques. Tel est le cas des niveaux n' = 0, 2, 4, celui également des niveaux n' = 9, 10. C'est également ce qu'ont trouvé aussi Naudé et Christy (27) qui ont considéré des bandes situées dans l'ultraviolet plus loin que celles de notre tableau III. De semblables perturbations des niveaux n' = 0, 2, 4 ont d'ailleurs été trouvées aussi dans le spectre de CS analysé par Jevons (28).

11. — *Comparaison du système de bandes obtenu dans le tube de Geissler avec les bandes d'absorption, de fluorescence et de flamme.*

En considérant les divers relevés du spectre de bandes donnés dans le tableau I, on a pu voir que sauf dans l'extrême ultraviolet, le spectre que nous avons obtenu dans le tube de Geissler est notablement plus développé que chacun des spectres obtenus par absorption, par fluorescence ou dans la flamme. Pour mettre en évidence les différences de composition de ces différents spectres nous avons construit trois tableaux à double entrées analogues à celui qui donne l'analyse vibrationnelle du spectre de bandes. Le spectre obtenu par nous dans le tube de Geissler est composé au spectre de fluorescence dans le tableau IV, au spectre de la flamme dans le tableau V, au spectre d'absorption dans le tableau VI. Dans chacun de ces tableaux, les bandes obtenues dans le tube de Geissler sont marquées par un cercle O, les bandes obtenues par une autre méthode étant marquées par une croix +.

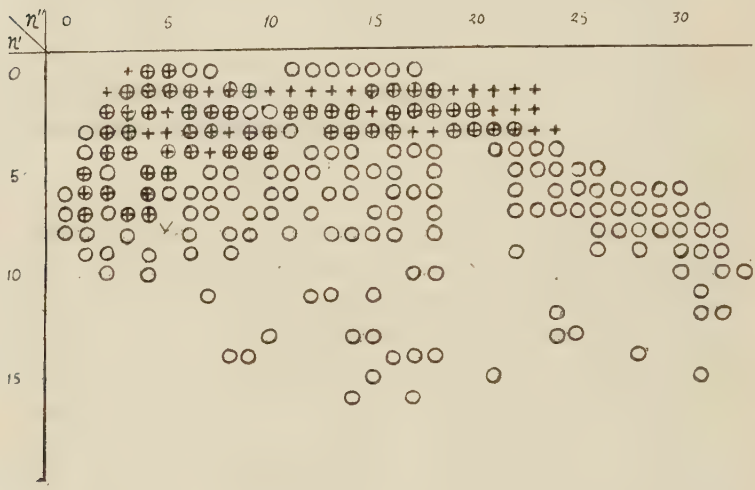
Le tableau IV montre complètement qeu le sepctre de fluo-

rescence est formé principalement par la partie du spectre du tube de Geissler qui comprend les séries horizontales n' =1, n' = 2, n' = 3, n' = 4. L'examen des tableaux V et VI est beaucoup plus instructif. Dans ces deux tableaux,

TABLEAU IV

Bandes de fluorescence et bandes du tube de Geissler

O Bandes du tube de Geissler + Bandes de fluorescence



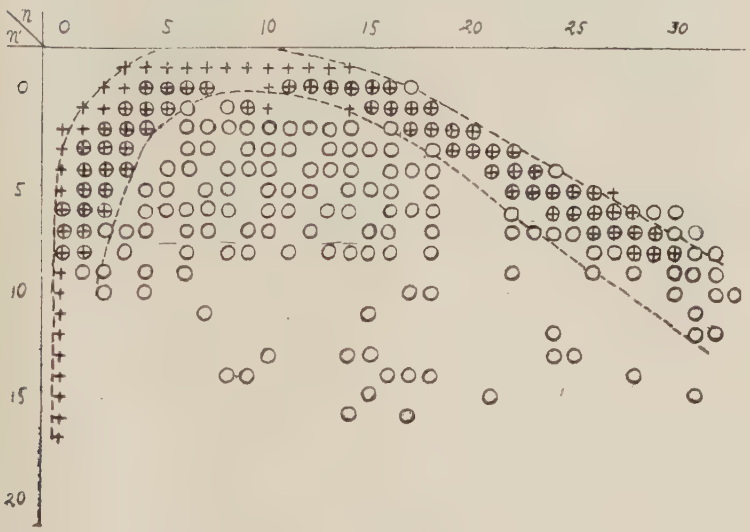
l'ensemble des cercles et des croix qui représentent les bandes du système apparaît divisé en deux régions. Une première région pourrait être limitée par deux courbes à peu près parallèles et ayant à peu près la forme de paraboles. Dans ces deux paraboles l'une des branches reste voisine de l'axe des quantiques n' depuis n' = 3 jusqu'à n' =15 et puis s'en éloigne progressivement. L'autre branche s'approche au contraire de l'axe des quantiques n'' et finit par devenir à peu près

parallèle à la bissectrice des axes. La seconde région est comprise entre les branches de celle de ces paraboles qui est à l'intérieur de l'autre.

TABLEAU V

Bandes de la flamme et bandes du tube de Geissler.

O bandes du tube de Geissler + Bandes de la flamme



Dans le tableau V, on voit qeu le spectre de flamme ne comprend guère que des bandes appartenant à la première région, alors que le spectre obtenu par nous dans le tube de Geissler contient en outre nombre de bandes situées dans la deuxième région. Les relations des deux spectres du tableau VI sont bien différentes. De même en effet que le spectre du tube de Geislser, le spectre d'absorption contient de nom-

TABLEAU VI

Bandes d'absorption et bandes du tube de Geissler

O Bandes du tube de Geissler + Bandes d'absorption.

breuses bandes à l'intérieur de la seconde région. Mais, dans la première région, il n'en contient aucune dans la portion qui correspond aux valeurs élevées du quantique n'' relatif au ni-

veau énergique inférieur de la molécule, portion dans laquelle le spectre du tube de Geissler est particulièrement bien développé. Dans la portion de la première région qui correspond aux quantiques n' du niveau supérieur de la molécule, le spectre d'absorption contient au contraire des séries de bandes beaucoup plus longues que celles que nous avons obtenus dans le tube de Geissler.

RÉSUMÉ

La méthode que nous avons employée pour obtenir le spectre d'émission de la molécule de soufre nous a permis d'obtenir un spectre plus complètement développé que ceux qui avaient été obtenus jusqu'ici soit par fluorescence, soit en utilisant des flammes. Le spectre que nous avons obtenus est moins étendu dans l'ultraviolet que le spectre d'absorption du soufre, tel qu'on le connaît aujourd'hui. Par contre, il s'étend beaucoup plus loin dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

Sans compter les nombreuses bandes qui ont été mesurées par nous pour la première fois dans les régions déjà explorées, nous en avons trouvé quatorze qui prolongent le spectre vers le rouge au-delà de la limite qu'on lui avait assigné.

Nous avons pu ranger en séries la plupart des bandes nouvelles que nous avons trouvées et nous leur avons assigné les nombres quantiques de vibration qui correspondent à chacune d'elles. Pour le domaine du spectre visible que nous avons particulièrement étudié, nous avons complété les résultats obtenus par Naudé et Christy pour la région ultraviolette du spectre sur les perturbations de certains niveaux de vibration de la molécule du soufre.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LES PHÉNOMÈNES PHOTOÉLECTRIQUES

Vu et approuvé,

Nancy, le 17 juin 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

I. ILEAU.

Vu et permis d'imprimer,

Nancy, le 18 juin 1932,

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.